



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-315776

出 願 人

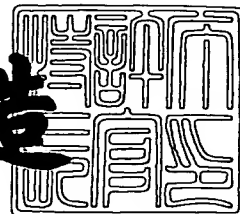
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

2001年 8月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3071180

【書類名】 特許願
【整理番号】 00P253SM
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/053
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 菊川 篤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 菊井 文秋

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087745

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 善廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100098545

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 伸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100106611

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻田 幸史

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-245410

【出願日】 平成12年 8月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070140

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9900287

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性被膜を有する希土類系永久磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類系永久磁石表面に、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有することを特徴とする永久磁石。

【請求項 2】 前記被膜がさらにリンを含有することを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【請求項 3】 前記被膜がさらに鉄を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の永久磁石。

【請求項 4】 前記被膜の膜厚が $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の永久磁石。

【請求項 5】 前記希土類系永久磁石が R - Fe - B 系永久磁石であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の永久磁石。

【請求項 6】 前記 R - Fe - B 系永久磁石が Nd - Fe - B 系永久磁石であることを特徴とする請求項 5 記載の永久磁石。

【請求項 7】 希土類系永久磁石表面を、モリブデン酸またはその塩、モリブデン酸化物、モリブドリン酸またはその塩、ジルコニウム酸またはその塩、ジルコニウム酸化物、バナジウム酸またはその塩、バナジウム酸化物、タングステン酸またはその塩、タングステン酸化物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する処理液で処理することを特徴とするモリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有する永久磁石の製造方法。

【請求項 8】 前記処理液がさらに無機酸またはその塩を含有することを特徴とする請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 前記無機酸またはその塩がリン酸またはその塩か亜リン酸またはその塩であることを特徴とする請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】 前記処理液がさらに 2 価のマグネシウムイオンを含有するこ

とを特徴とする請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 1】 前記処理液がさらに 3 価の鉄イオンを含有することを特徴とする請求項 7 乃至 1 0 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 2】 前記処理液がさらに酸化剤を含有することを特徴とする請求項 7 乃至 1 1 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 3】 前記酸化剤が硝酸またはその塩か亜硝酸またはその塩であることを特徴とする請求項 1 2 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐食性被膜を有する希土類系永久磁石およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

Nd-Fe-B 系永久磁石に代表される R-Fe-B 系永久磁石や Sm-Fe-N 系永久磁石に代表される R-Fe-N 系永久磁石などの希土類系永久磁石は、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、特に R-Fe-B 系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。

しかしながら、希土類系永久磁石は反応性の高い希土類金属：R を含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理をも行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。

上記の点に鑑み、希土類系永久磁石表面に耐食性被膜を形成する方法として、樹脂塗装により樹脂被膜を形成する方法、湿式めっき法や気相めっき法により金属めっき被膜を形成する方法、リン酸塩被膜やクロム酸塩被膜などの化成被膜を形成する方法などが提案され、実用化されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、希土類系永久磁石の表面近傍は、例えば、Nd-Fe-B系永久磁石の場合、酸化還元電位が貴な主相のNd₂Fe₁₄B相と、主相よりも酸化還元電位が卑なNd-リッチ相などの粒界相の混相になっているので、それぞれ電気化学的な腐食電位が異なり、電位差腐食が起こることが知られている。

上記のような耐食性被膜を磁石表面に形成すれば結果的に電位差腐食を抑制することができる。しかしながら、これらの被膜は、腐食電位の差異に基づく電位差腐食そのものを抑制するものではなく、いわば、磁石表面全体を均一な被膜で被覆することで電位差腐食を封じ込めてしまうという思想に基づくものであるにすぎない。従って、電位差腐食を封じ込めるためには、数 μ m～数十 μ mの膜厚を必要とするので、高い寸法精度（薄膜化や薄膜における高耐食性の付与）での被膜の形成には自ずと限界がある。また、一般に、樹脂被膜や金属めっき被膜を形成するためには複雑な工程を必要とするので、コストの点において必ずしも満足できるものではない。また、クロム酸塩被膜を形成する場合には、環境上望ましくない六価クロムを使用するために廃液処理方法が複雑になり、被膜は微量ながらも六価クロムを含有するので磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

そこで、本発明においては、電位差腐食を効果的に抑制することにより、薄膜でも優れた耐食性を示し、環境にも優しく、低コストで簡便に製造可能な被膜を磁石表面に有する希土類系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、希土類系磁石表面を、モリブデン酸塩などを含有する処理液で処理すると、酸化還元電位が卑なR-リッチ相上で、錯体イオンや酸化物イオンの形態として存在するモリブデンなどの金属イオンが磁石から溶出した希土類金属と優先的に反応して複合金属酸化物を形成することにより、腐食電位の差異が縮小され、均一な表面電位になることで、電位差腐食が効果的に抑制され、このようにして形成される被膜は、薄膜

でも優れた耐食性を示すことを見出した。

【 0 0 0 5 】

本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、本発明の永久磁石は、請求項 1 記載の通り、希土類系永久磁石表面に、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有することを特徴とする。

また、請求項 2 記載の永久磁石は、請求項 1 記載の永久磁石において、前記被膜がさらにリンを含有することを特徴とする。

また、請求項 3 記載の永久磁石は、請求項 1 または 2 記載の永久磁石において、前記被膜がさらに鉄を含有することを特徴とする。

また、請求項 4 記載の永久磁石は、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の永久磁石において、前記被膜の膜厚が $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

また、請求項 5 記載の永久磁石は、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の永久磁石において、前記希土類系永久磁石が $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石であることを特徴とする。

また、請求項 6 記載の永久磁石は、請求項 5 記載の永久磁石において、前記 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石が $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石であることを特徴とする。

また、本発明のモリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有する永久磁石の製造方法は、請求項 7 記載の通り、希土類系永久磁石表面を、モリブデン酸またはその塩、モリブデン酸化物、モリブドリン酸またはその塩、ジルコニウム酸またはその塩、ジルコニウム酸化物、バナジウム酸またはその塩、バナジウム酸化物、タングステン酸またはその塩、タングステン酸化物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する処理液で処理することを特徴とする。

また、請求項 8 記載の製造方法は、請求項 7 記載の製造方法において、前記処理液がさらに無機酸またはその塩を含有することを特徴とする。

また、請求項 9 記載の製造方法は、請求項 8 記載の製造方法において、前記無機酸またはその塩がリン酸またはその塩か亜リン酸またはその塩であることを特徴とする。

また、請求項 10 記載の製造方法は、請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法において、前記処理液がさらに 2 価のマグネシウムイオンを含有することを特徴とする。

また、請求項 11 記載の製造方法は、請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法において、前記処理液がさらに 3 価の鉄イオンを含有することを特徴とする。

また、請求項 12 記載の製造方法は、請求項 7 乃至 11 のいずれかに記載の製造方法において、前記処理液がさらに酸化剤を含有することを特徴とする。

また、請求項 13 記載の製造方法は、請求項 12 記載の製造方法において、前記酸化剤が硝酸またはその塩か亜硝酸またはその塩であることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の永久磁石は、希土類系永久磁石表面に、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有することを特徴とするものである。

【 0 0 0 7 】

本発明の永久磁石は、例えば、希土類系永久磁石表面を、モリブデン酸またはその塩、モリブデン酸化物、モリブドリン酸またはその塩、ジルコニウム酸またはその塩、ジルコニウム酸化物、バナジウム酸またはその塩、バナジウム酸化物、タングステン酸またはその塩、タングステン酸化物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する処理液で処理することにより製造される。

【 0 0 0 8 】

処理液は、モリブデン酸またはその塩、モリブデン酸化物、モリブドリン酸またはその塩、ジルコニウム酸またはその塩、ジルコニウム酸化物、バナジウム酸またはその塩、バナジウム酸化物、タングステン酸またはその塩、タングステン

酸化物から選ばれる少なくとも1種を水に溶解することにより調製される。

【0009】

処理液に配合されるモリブデン酸塩としては、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸マグネシウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0010】

処理液に配合されるモリブデン酸化物は、一般式： MoO_x （ x は2～3）で表される化合物である。

【0011】

処理液に配合されるモリブドリン酸塩としては、モリブドリン酸リチウム、モリブドリン酸ナトリウム、モリブドリン酸カリウム、モリブドリン酸マグネシウム、モリブドリン酸カルシウム、モリブドリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0012】

処理液に配合されるジルコニウム酸塩としては、ジルコニウム酸リチウム、ジルコニウム酸ナトリウム、ジルコニウム酸カリウム、ジルコニウム酸マグネシウム、ジルコニウム酸カルシウム、ジルコニウム酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0013】

処理液に配合されるジルコニウム酸化物は、一般式： ZrO_x （ x は1～2）で表される化合物である。

【0014】

処理液に配合されるバナジウム酸塩としては、バナジウム酸リチウム、バナジウム酸ナトリウム、バナジウム酸カリウム、バナジウム酸マグネシウム、バナジウム酸カルシウム、バナジウム酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0015】

処理液に配合されるバナジウム酸化物は、一般式： VO_x （ x は1～2.5）で表される化合物である。

【0016】

処理液に配合されるタングステン酸塩としては、タングステン酸リチウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸マグネシウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0017】

処理液に配合されるタングステン酸化物は、一般式： WO_x （ x は2～3）で表される化合物である。

【0018】

モリブデン酸またはその塩、モリブデン酸化物、モリブドリン酸またはその塩、ジルコニウム酸またはその塩、ジルコニウム酸化物、バナジウム酸またはその塩、バナジウム酸化物、タングステン酸またはその塩、タングステン酸化物から選ばれる少なくとも1種は、処理液中において、これらの化合物から生成し、錯体イオンや酸化物イオンの形態で存在する金属イオンの濃度が0.01M～1Mになるように配合することが望ましいが、低コストで、しかも十分な耐食性を示す被膜を形成するという観点からは、0.05M～0.3Mになるように配合することがより望ましい。

【0019】

処理液にはさらに無機酸またはその塩（ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩など）を配合してもよい。例えば、無機酸またはその塩としてリン酸またはその塩や亜リン酸またはその塩を配合した処理液を使用し、モリブデンなどの金属と磁石を構成する希土類金属と酸素に加えてリンを構成成分として含有する被膜を形成することで、被膜の耐食性を向上させることができる。

リン酸またはその塩や亜リン酸またはその塩は、処理液中において、リン酸イオンまたは亜リン酸イオンの濃度が0.01M～1.0Mになるように配合することが望ましい。

【0020】

処理液にはさらに2価のマグネシウムイオンを配合してもよい。2価のマグネシウムイオンを含有する処理液を使用することにより、得られる被膜の耐食性を向上させることができる。2価のマグネシウムイオンは、マグネシウム酸化物、

マグネシウム水酸化物、無機酸のマグネシウム塩などの形態で配合すればよい。無機酸のマグネシウム塩の具体例としては、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。

2価のマグネシウムイオンは、処理液中において、その濃度が0.01M~2.0Mになるように配合することが望ましい。

2価のマグネシウムイオンがどのようにして上記のような効果を発揮するのかは明らかでないが、その効果はとりわけ硫酸マグネシウムを使用した場合に発揮される。

【0021】

処理液にはさらに3価の鉄イオンを配合してもよい。3価の鉄イオンを含有する処理液を使用することにより、得られる被膜の耐食性を向上させることができる。3価の鉄イオンは、鉄酸化物、鉄水酸化物、無機酸や有機酸の鉄塩などの形態で配合すればよい。無機酸の鉄塩の具体例としては、硝酸第二鉄などが挙げられる。有機酸の鉄塩の具体例としては、クエン酸第二鉄などが挙げられる。処理液中への3価の鉄イオンの配合は、処理液中に2価の鉄イオンと酸化剤を配合することにより、処理液中で3価の鉄イオンを生成せしめる態様であってもよい。この場合、2価の鉄イオンは硫酸鉄(II)などの形態で配合すればよい。酸化剤は後述するような物質を配合すればよい。また、処理液中への3価の鉄イオンの配合は、硫酸のような無機酸などに鉄粉を溶解させた溶液を、必要に応じて酸化剤とともに処理液中に配合することにより、処理液中で3価の鉄イオンを生成せしめる態様であってもよい。

3価の鉄イオンは、処理液中において、その濃度が0.0001M以上になるように配合することが望ましいが、処理液中にリン酸イオンや亜リン酸イオンが存在する場合、その上限は0.01Mとすることが望ましい。3価の鉄イオンを配合しすぎると、3価の鉄イオンがリン酸塩や亜リン酸塩として沈殿する恐れがあるからである。

【0022】

処理液にはさらに酸化剤を配合してもよい。例えば、酸化剤として硝酸またはその塩や亜硝酸またはその塩を配合した処理液を使用して被膜を形成することで

、被膜形成過程での水素ガスの発生を抑制でき、より緻密な被膜を形成することができる。

酸化剤としての硝酸またはその塩や亜硝酸またはその塩は、処理液中において、これらの濃度が0.01M～0.3Mになるように配合することが望ましい。硝酸塩や亜硝酸塩としては、硝酸や亜硝酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩などが使用しうる。

【0023】

処理液のpHは、1～7に調整することが望ましいが、被膜形成過程での磁石の腐食を抑制するとともに、処理液と磁石表面との高い反応性を確保するという観点からは、2.5～3.5に調整することがより望ましい。

なお、処理液に無機酸またはその塩を配合してもよいことは上記の通りであり、その配合量を調節することでも、処理液のpHを所望する値に調整することができるが、必要ならば、別途、塩酸や硫酸や硝酸などの無機酸、リンゴ酸やマロン酸やクエン酸やコハク酸などの有機酸をpH調整剤として使用してもよい。

【0024】

以上のようにして調製された処理液を使用して磁石表面を処理することにより被膜を形成させる。その具体的な方法としては、例えば、該処理液を磁石表面に塗布する方法が挙げられる。採用しうる塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、スピコート法などがあるが、処理液と磁石表面とを効率良く反応させ、生産性を高めるためには浸漬法を採用することが望ましい。処理の際、処理液の温度は、0℃～90℃に保つことが望ましく、30℃～60℃に保つことがより望ましい。処理液の温度を低くしすぎると、十分な耐食性を示す被膜を形成することが困難になる一方、処理液の温度を高くしすぎると、短時間で処理液が劣化したり、磁石表面で過度の反応が起こり、結果として均一な被膜を形成することが困難になるからである。なお、処理時間は、1分～90分が望ましいが、優れた生産性で十分な耐食性を示す被膜を形成するという観点からは、5分～30分がより望ましい。

【0025】

以上のような方法で磁石表面を処理した後は、その表面に付着している残存処

理液を水洗いするなどして除去することが望ましい。該処理液は酸性であるため、残存処理液により磁石が腐食する恐れがあるからである。なお、磁石表面の水洗い後は、乾燥処理を行い、その表面を乾燥させることが望ましい。乾燥処理の方法は特段制限されるものではなく、温風乾燥や乾燥炉内での乾燥であってもよいし、自然乾燥であってもよい。

【0026】

本発明に適用される希土類系永久磁石としては、例えば、 $R-Co$ 系永久磁石、 $R-Fe-B$ 系永久磁石、 $R-Fe-N$ 系永久磁石などの公知の希土類系永久磁石が挙げられる。中でも、 $R-Fe-B$ 系永久磁石は、前述のように、磁気特性が高く、量産性や経済性に優れている上に、被膜との優れた密着性を有する点において望ましいものである。これらの希土類系永久磁石における希土類元素（ R ）は、 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Ho 、 Tb 、 Sm のうち少なくとも1種、あるいはさらに、 La 、 Ce 、 Gd 、 Er 、 Eu 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Y のうち少なくとも1種を含むものが望ましい。

また、通常は R のうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタルやジジムなど）を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。

さらに、 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Bi 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Sb 、 Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ni 、 Si 、 Zn 、 Hf 、 Ga のうち少なくとも1種を添加することで、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化を図ることが可能となる。また、 Fe の一部を Co で置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができる。

本発明における希土類系永久磁石には、焼結磁石の他、ボンド磁石の製造に使用される磁性粉自体も含むものとする。

【0027】

上記の方法により磁石表面に形成される、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜は、酸化還元電位が卑な R -リッチ相上で、処理液に含まれるモリブデンなどの金属を含む錯体イオン

が磁石から溶出した希土類金属と優先的に反応して複合金属酸化物を形成することにより、腐食電位の差異が縮小され、均一な表面電位になることで、電位差腐食を効果的に抑制する。従って、該被膜は、薄膜でも、緻密で、磁石との密着性が強く、膜厚が $0.001\mu\text{m}$ 以上であれば十分な耐食性を示す。この特性は、モリブデンを含有する被膜において特に顕著に発揮される。本発明によって製造しうる被膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請から、被膜の膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下がより望ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下がさらに望ましい。

本発明を $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石や $\text{R}-\text{Fe}-\text{N}$ 系永久磁石に適用した場合、形成される被膜は鉄を構成成分として含有する。これは、磁石を構成する鉄が直接被膜に取り込まれたり、いったん処理液中に溶出してから被膜に取り込まれるなどして含有されてくるものであると考えられる。また、処理液中に溶出した鉄は、処理液中で3価の鉄イオンとなり、前述したような形成される被膜の耐食性向上に寄与するものと考えられる。

【0028】

なお、本発明の耐食性被膜の上に、更に別の被膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、耐食性被膜の特性を増強・補完したり、更なる機能性を付与したりすることができる。

【0029】

【実施例】

実施例1：

縦 10mm ×横 50mm ×高さ 5mm の $17\text{wt}\%\text{Nd}-1\text{wt}\%\text{Pr}-75\text{wt}\%\text{Fe}-7\text{wt}\%\text{B}$ 組成の $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石（焼結磁石）を有機溶剤で脱脂した後、リン酸水溶液で弱酸洗してから以下の実験に付した。

表1に示す各成分を水に均一に溶解して所望組成の処理液を調製した。この処理液を 40°C に保ち、磁石を20分間浸漬して被膜を形成した。処理液から磁石を引き上げた後、表面を水洗いし、ドライヤーを使用して 150°C にて2分間乾燥処理を行った。

実施例1-6の処理液を使用して形成された被膜について、XPS（X線光電

子分光)測定を行ったところ、この被膜は、モリブデン、ネオジウム、鉄、酸素、リンを含有していることがわかった。また、被膜の膜厚は $0.05\mu\text{m}$ であった。なお、XPS測定は、ESCA-850(島津製作所社製)を使用し、真空度 10^{-6}Pa 以下の条件下で加速電圧 8.0kV 、電流 30mA で行った。また、被膜の膜厚は、その深さ方向の分析を、試料の回転を行いながら、加速電圧 2.0kV 、電流 20mA でArイオンエッチング(ビームスキャン)を行うことにより測定した。

実施例1-6の処理液を使用して形成された被膜について、EPMA(電子線マイクロアナライザー)観察を行った結果、Nd-リッチ相上におけるモリブデンの存在が強度に示され、Nd₂Fe₁₄B相上におけるモリブデンの存在も確認された。なお、EPMA観察は、EPM-810(島津製作所社製)を使用して行った。

実施例1-1～実施例1-6の各処理液を使用して形成された被膜を有する磁石を温度 80°C ×相対湿度 90% の高温高湿条件下に放置して耐食性試験を行い、表面目視観察による発錆までの時間を耐食性試験合格基準として合格時間を調べた。結果を表2に示す。結果として、実施例1-4～実施例1-6のリン酸を用いてpHを調整した処理液を使用した場合、優れた耐食性を示す被膜が形成されることがわかった。

【0030】

【表1】

	モリブデン酸ナトリウム	リン酸	酸化剤	pH調整剤	pH
実施例1-1	0.1M	なし	なし	なし	6.5
実施例1-2	"	"	"	クエン酸	3.2
実施例1-3	"	"	0.1M 硝酸ナトリウム	"	"
実施例1-4	"	0.18M ¹⁾	なし	なし	"
実施例1-5	"	"	0.1M 亜硝酸ナトリウム	"	"
実施例1-6	"	"	0.1M 硝酸ナトリウム	"	"

1) リン酸イオン濃度

【0031】

【表 2】

	耐食性試験合格時間(時間)
実施例1-1	10
実施例1-2	15
実施例1-3	15
実施例1-4	75
実施例1-5	75
実施例1-6	75

【 0 0 3 2 】

実施例 2 :

縦 1 0 m m × 横 5 0 m m × 高さ 5 m m の 1 7 - w t % N d - 1 w t % P r - 7 5 w t % F e - 7 w t % B 組成の N d - F e - B 系永久磁石（焼結磁石）を有機溶剤で脱脂した後、リン酸水溶液で弱酸洗してから以下の実験に付した。

表 3 に示す各成分を水に均一に溶解して所望組成の処理液を調製した。この処理液を 4 0 ° C に保ち、磁石を 2 0 分間浸漬して被膜を形成した。処理液から磁石を引き上げた後、表面を水洗いし、ドライヤーを使用して 1 5 0 ° C にて 2 分間乾燥処理を行った。

以上のようにして形成された被膜を有する磁石に対して実施例 1 記載の耐食性試験と同様の試験を行った。結果を表 4 に示す。結果として、処理液の p H を 2 . 5 ~ 3 . 5 に調整して処理を行った場合、優れた耐食性を示す被膜が形成されることがわかった。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

	モリブデン酸ナトリウム	リン酸3ナトリウム	酸化剤	pH ²⁾
実施例2-1	0.1M	0.02M ¹⁾	0.1M 硝酸ナトリウム	1.8
実施例2-2	"	"	"	2.5
実施例2-3	"	"	"	3.0
実施例2-4	"	"	"	3.5
実施例2-5	"	"	"	4.0

1) リン酸イオン濃度

2) 硝酸を使用して調整

【 0 0 3 4 】

【表 4】

	耐食性試験合格時間(時間)
実施例2-1	30
実施例2-2	80
実施例2-3	80
実施例2-4	80
実施例2-5	40

【 0 0 3 5 】

実施例 3 :

縦 1 0 m m × 横 5 0 m m × 高さ 5 m m の 2 6 w t % N d - 7 2 w t % F e - 1 w t % B - 1 w t % C o 組成の N d - F e - B 系永久磁石（焼結磁石）を有機溶剤で脱脂した後、リン酸水溶液で弱酸洗してから以下の実験に付した。

実施例 2 記載の処理液と同様の処理液を調製し、この処理液を 4 0 ℃ に保ち、磁石を 2 0 分間浸漬して被膜を形成した。処理液から磁石を引き上げた後、表面を水洗いし、ドライヤーを使用して 1 5 0 ℃ にて 2 分間乾燥処理を行った。

以上のようにして形成された被膜を有する磁石に対して実施例 1 記載の耐食性試験と同様の試験を行った。結果を表 5 に示す。結果として、処理液の p H を 2 . 5 ~ 3 . 5 に調整して処理を行った場合、優れた耐食性を示す被膜が形成されることがわかった。

【 0 0 3 6 】

【表 5】

	耐食性試験合格時間(時間)
実施例3-1	30
実施例3-2	120
実施例3-3	120
実施例3-4	120
実施例3-5	40

【 0 0 3 7 】

実施例 4 :

縦 1 0 m m × 横 5 0 m m × 高さ 5 m m の 2 6 w t % N d - 7 2 w t % F e - 1 w t % B - 1 w t % C o 組成の N d - F e - B 系永久磁石（焼結磁石）を有機溶剤で脱脂した後、リン酸水溶液で弱酸洗してから以下の実験に付した。

表 6 に示す各成分を水に均一に溶解して所望組成の処理液を調製した。この処理液を 4 0 ℃ に保ち、磁石を 2 0 分間浸漬して被膜を形成した。処理液から磁石を引き上げた後、表面を水洗いし、ドライヤーを使用して 1 5 0 ℃ にて 2 分間乾燥処理を行った。

以上のようにして形成された被膜を有する磁石に対して実施例 1 記載の耐食性試験と同様の試験を行った。結果を表 7 に示す。結果として、処理液に 2 価のマグネシウムイオンを配合し、pH を 2 . 5 ~ 3 . 5 に調整して処理を行った場合、耐食性が向上し、より優れた被膜が形成されることがわかった。

【 0 0 3 8 】

【表 6】

	モリブデン酸ナトリウム	リン酸3ナトリウム	酸化剤	添加剤	pH ²⁾
実施例4-1	0.1M	0.02M ¹⁾	0.1M 硝酸ナトリウム	なし	3.0
実施例4-2	"	"	"	0.05M 硝酸マグネシウム	"
実施例4-3	"	"	"	0.1M 硫酸マグネシウム	"
実施例4-4	"	"	"	0.3M 硫酸マグネシウム	"
実施例4-5	"	"	"	0.5M 硫酸マグネシウム	"
実施例4-6	"	"	"	1.0M 硫酸マグネシウム	"
実施例4-7	"	"	"	0.3M 硫酸マグネシウム	1.8
実施例4-8	"	"	"	"	2.5
実施例4-9	"	"	"	"	3.5
実施例4-10	"	"	"	"	4.0

1) リン酸イオン濃度
2) 硝酸を使用して調整

【 0 0 3 9 】

【表 7】

	耐食性試験合格時間(時間)
実施例4-1	80
実施例4-2	100
実施例4-3	100
実施例4-4	200
実施例4-5	200
実施例4-6	200
実施例4-7	30
実施例4-8	200
実施例4-9	200
実施例4-10	40

【 0 0 4 0 】

実施例 5 :

縦 1 0 m m × 横 5 0 m m × 高さ 5 m m の 2 6 w t % N d - 7 2 w t % F e - 1 w t % B - 1 w t % C o 組成の N d - F e - B 系永久磁石（焼結磁石）を有機溶剤で脱脂した後、リン酸水溶液で弱酸洗してから以下の実験に付した。

表 8 に示す各成分を水に均一に溶解して所望組成の処理液を調製した。この処

理液を40℃に保ち、磁石を20分間浸漬して被膜を形成した。処理液から磁石を引き上げた後、表面を水洗いし、ドライヤーを使用して150℃にて2分間乾燥処理を行った。

以上のようにして形成された被膜を有する磁石に対して実施例1記載の耐食性試験と同様の試験を行った。結果を表9に示す。結果として、処理液に2価のマグネシウムイオンを配合し、さらに3価の鉄イオンを配合することで、耐食性がさらに向上し、さらに優れた被膜が形成されることがわかった。

【0041】

【表8】

	モリブデン酸ナトリウム	リン酸3ナトリウム	酸化剤	添加剤1	添加剤2	pH ²⁾
実施例5-1	0.1M	0.02M ¹⁾	0.1M 硝酸ナトリウム	なし	なし	3.0
実施例5-2	"	"	"	0.3M 硫酸マグネシウム	なし	"
実施例5-3	"	"	"	"	0.001M 硝酸第二鉄	"

1) リン酸イオン濃度
2) 硝酸を使用して調整

【0042】

【表9】

	耐食性試験合格時間(時間)
実施例5-1	120
実施例5-2	200
実施例5-3	230

【0043】

【発明の効果】

本発明の希土類系永久磁石表面に形成される、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜は、酸化還元電位

が卑な R - リッチ相上で、処理液に含まれる錯体イオンや酸化物イオンの形態として存在するモリブデンなどの金属イオンが磁石から溶出した希土類金属と優先的に反応して複合金属酸化物を形成することにより、腐食電位の差異が縮小され、均一な表面電位になることで、電位差腐食を効果的に抑制し、薄膜でも優れた耐食性を示す。また、その製造方法は、モリブデン酸塩などを含有する処理液を使用して磁石表面を処理するという、低コストで簡便なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電位差腐食を効果的に抑制することにより、薄膜でも優れた耐食性を示し、環境にも優しく、低コストで簡便に製造可能な被膜を磁石表面に有する希土類系永久磁石およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 希土類系永久磁石表面に、モリブデン、ジルコニウム、バナジウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の金属と磁石を構成する希土類金属と酸素を少なくとも構成成分として含有する被膜を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-315776
受付番号	50001336693
書類名	特許願
担当官	濱谷 よし子 1614
作成日	平成12年10月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年10月16日
【特許出願人】	
【識別番号】	000183417
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】	住友特殊金属株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100087745
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	清水 善▲廣▼
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098545
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	阿部 伸一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106611
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	辻田 幸史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
氏 名 住友特殊金属株式会社